Aus der Pharmakologischen Anstalt der Universität Jena
(Prof. Dr. Richard Labes)

STANFORD UNIVERSITY
DEC
21
1937
LIBRARY

Akridinlöslichkeit bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen

Lane Medical Library

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

einer

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Friedrich-Schiller-Universität

Jena

Vorgelegt von
Hans Joachim Vogel
Zahnarzt
aus Braunschweig.

-.-.-

Jena 1936
Gedruckt im Vv-Büro Hellas - Jena

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Gutachter: Prof. Dr. Rich. Labes.

Jena, den 21.5.1937

Prof. Dr. B u h t z
dz. Dekan.

Inhaltsübersicht.

Einleitung

I. Besprechung der Versuchsanordnung

a) Versuchstechnik
b) Herstellung der Akridinausgangslösungen
c) Herstellung der Pufferlösungen

II. Versuche

a) Akridinlöslichkeit bei einer $[H^+] = 1{,}25.10^{-10}$, $[H^+] = 5{,}0.10^{-10}$ und $[H^+] = 1.10^{-7}$

b) Akridinlöslichkeit bei einer $[H^+] = 5.10^{-6}$ und $[H^+] = 2.10^{-5}$

III. Zusammenstellung der Resultate

a) Farbvergleiche
b) Tabellenbesprechung

IV. Theoretische Auswertung

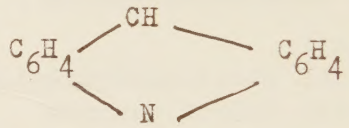
a) Allgemeines über die Dissoziation von Basen
b) Berechnung der Dissoziationskonstanten des Akridins

Zusammenfassung

- - - -

Einleitung.

Von Labes und Mitarbeitern[1] sind in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten erschienen über Reaktionen beim Zusammentreffen von Phenolen mit stickstoffhaltigen Basen. Im Rahmen dieser Arbeiten sollten auch die Reaktionsprodukte der Stickstoffbase Akridin



bei ihrem Zusammentreffen mit verschiedenen Phenolen geprüft werden. Bei den ersten Versuchen dieser Art zeigte das Akridin ein in mancher Hinsicht eigenartiges und in der Beurteilung recht schwieriges Verhalten.

Aus diesem Grunde entschlossen wir uns, bevor wir an das Studium der Reaktionsprodukte des Akridins mit Phenolen gingen, zunächst die Löslichkeitsverhältnisse und andere uns interessierende Eigenschaften des Akridins allein zu untersuchen.

Die Prüfung und Beurteilung dieser Fragen soll die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein.

Da ausserdem bisher die Dissoziationskonstante des Akridins in der Literatur nicht angegeben ist, soll versucht werden, aus den Löslichkeitsverhältnissen des Akridins bei verschiedener $[H^+]$ Rückschlüsse auf die Dissoziationskonstante des Akridins zu ziehen.

---

1) Labes, Rich., Reaktion zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen. I. Mitteilg. Archiv f.Exp. Path.u.Pharmak. 174, 255. Labes R. u.Breitenstein, Reaktion zwischen Stickstoffen und Phenolen. II. Mittlg. Arch.f. Exp.Path.u.Pharm. 175, 372. Labes u. Fu-hua Lü. Löslichkeitsprodukte zwischen Strychnin u.versch.Phenolen. Biochem.Ztschr. 286, 232.

I. Besprechung der Versuchsanordnung.

a) Versuchstechnik.

Um die Löslichkeit des Akridins bei verschiedenen $[H^+]$ zu bestimmen, bedienten wir uns folgender Reihenmethode [1]:

Wir pipettierten in einer Reihe von Reagenzgläsern der gleichen Versuchsserie ein ccm einer auf die gewünschte $[H^+]$ berechnete Pufferlösung. Dazu gaben wir eine vorher berechnete Menge destillierten Wassers und füllten als letztes so viel salzsaures Akridin ein, dass die Gesamtkonzentration an Akridin von einem Röhrchen zum anderen stets um die Hälfte abfiel. Die Menge des vorher eingefüllten Aqu.dest. wurde so berechnet, dass die Gesamtflüssigkeitsmenge pro Reagenzglas stets 10 ccm betrug.

Da das salzsaure Salz leicht löslich, die Base jedoch nur sehr schwer löslich ist, so ist diese Methode geeignet, bei genügend alkalischer Reaktion, bei der je nach der $[H^+]$ mehr oder weniger Salz in die wenig lösliche Base übergeht, die Löslichkeitsgrenze der Akridinbase, d.h. das Röhrchen, in dem gerade noch eine Spur Akridin ausfällt, bei der betreffenden $[H^+]$ festzustellen.

b) Herstellung der Akridinausgangslösungen.

Zur Herstellung unserer Akridinlösungen benutzten wir reines Akridin von Schering-Kahlbaum. Das Molekulargewicht des Akridins beträgt nach dem Chemikerkalender 179,8. Bei dem Versuch, eine Akridinlösung herzustellen, zeigte sich, dass das Akridin als Base ausserordentlich schlecht löslich ist. Um für unsere Versuchszwecke verwertbare, d.h. höher konzentrierte Lösungen herzustellen, gaben wir zu bestimmten Millimolen Akridinbase ebensoviele Milli-

1) s.Labes. l.c.

mol n/1 HCl zu, verwandelten also die Base in ihr salzsaures Salz. Auf diese Weise gelang es uns noch mol/10 Akridinlösung herzustellen. Im folgenden wollen wir als Beispiel die Herstellung von 200 ccm einer mol/50 salzsauren Akridinlösung kurz beschreiben.

In einem Liter einer mol/1 Akridinlösung befindet sich ein Mol = 179,08 g Akridin, in 1 ccm also ein Millimol oder 179,08 mg Akridin. Eine mol/50 Akridinlösung enthält in einem ccm 1/50 Millimol und 200 ccm enthalten 1/50 . 200 Millimol = 4 Millimol Akridin; 1 Millimol = 179 mg, 4 Millimol = 4 . 179 mg = 716 mg Akridin.

Zur Herstellung meiner Lösung benötige ich also:

Akridinum pur.cryst.	0,716 g	= 4 Millimol
n/1 HCl	4,0 ccm	= 4 Millimol
Aqua dest. ad	200,0 ccm.	

Von den mehreren millimetergrossen, nadelförmigen bis rhombischen Akridin-Kristallen gaben wir 0,72 g in etwa 100 ccm Aqua dest. Trotz leichten Erwärmens lösten sich die Kristalle nicht. Wir fügten daraufhin der Lösung 4,0 ccm n/1 HCl zu. Die Lösung nimmt einen gelbgrünen Ton an: Die Lösung der Kristalle erfolgt auch jetzt nur ausserordentlich langsam. Zur Beschleunigung der Lösung der Kristalle setzten wir weitere 50 ccm Wasser zu und erwärmten vorsichtig über der Flamme. (Der dabei aufsteigende Dampf reizt ein wenig die Schleimhäute der Augen). Bei weiterem Erwärmen sintern die Kristalle zusammen, erheben sich vom Boden und schweben in der Lösung; in der Wärme schmelzen die Kristalle allmählich und sinken dann als dunkelbraune ölige Tropfen zu Boden. Nach weiterem Wasserzusatz und leichtem Schwenken tritt langsame Lösung ein. Die Lösung wird auf 200 ccm aufgefüllt.

Die m/50 Akridin-Lösung zeigt im durchfallenden Licht einen gelblich-grünen Farbton, bei seitlicher Beleuchtung tritt eine opale bläuliche Fluoreszenz auf. Da sich in der Lösung jetzt kleine Flusen zeigen, wird die Lösung durch gehärtete Filter fil-

triert. Die Lösung erhält die Bezeichnung mol/50 Akridin-Lösung.

Da damit zu rechnen war, dass bei saurer Reaktion des Puffers bei unserer Versuchsanordnung mit einer m/50 Akridin-Lösung die Löslichkeitsgrenze des Akridins evtl. nicht mehr erreicht werden würde, versuchten wir ausserdem noch eine weitere möglichst konzentrierte Akridin-HCl-Lösung herzustellen. Dabei zeigte sich, dass 20 Millimol Akridins bei entsprechendem HCl-Zusatz noch eben in 200 ccm Aqua dest. in Lösung zu bringen waren. Der Herstellungsgang dieser m/10 Akridin-HCl-Lösung war dem unserer mol/50 Lösung ähnlich. Die Lösung erhält die Bezeichnung m/10 Akridin-HCl-Lösung. Sie hat einen rötlich-gelben Farbton, bei seitlicher Beleuchtung ist in dicker Schicht keine Fluoreszenz mehr zu erkennen. Bei auffallendem Licht erkennt man einen dunklen blaugrünen Farbschimmer.

Wir pipettierten im allgemeinen keine Mengen unter 0,5 ccm, um Pipettierfehler zu vermeiden. War es notwendig, kleinere Mengen als 0,5 ccm Akridin zu pipettieren, so verdünnten wir einen Teil der Stammlösung mit 7 Teilen Aqua dest. und pipettierten von dieser Lösung die 8fache Menge. Diese Lösungen erhielten die Bezeichnung

$\frac{1}{8}$ m/50 Akridin-HCl-Lösung.

Diese $\frac{1}{8}$ m/50 Akridin-Lösung zeigt im durchfallenden Licht einen hellgelblichen Farbton. Bei seitlicher Beleuchtung ist die grünliche Fluoreszenz deutlicher geworden als bei der m/50 Akridin-HCl-Lösung.

c) Pufferlösungen.

Um die Löslichkeit des Akridins bei verschiedener $[H^+]$ prüfen zu können, müssen wir der wegen Hydrolyse leicht sauren Akridin-HCl-Lösung andere Elektrolyt-Lösungen zusetzen, die auf die gewünschte $[H^+]$ berechnet sind. Am geeignetsten für derartige Zusätze sind die sogen. Pufferlösungen,

das sind Lösungen, die sich leicht auf eine gewünschte $[H^+]$ einstellen lassen und bei nicht zu starkem Zusatz anderer Elektrolyte diese $[H^+]$ ungefähr beibehalten. Diese Pufferlösungen bestehen meist aus einer wenig dissoziierten Säure oder Base und einem ihrer stark dissoziierten Salze.

Als Beispiel möge uns zunächst ein Säure-Salz-Gemisch dienen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Anteil einer Säure folgendes Gleichgewicht:

$$(1) \quad \frac{[H^+] \cdot [S^-]}{[Sh]} = k_s \qquad [H^+] = k_s \frac{[Sh]}{[S^-]} \quad (1a)$$

wobei $[Sh]$ die Konzentration des undissoziierten Anteiles und $[S^-]$ die Konzentration des dissoziierten Anteiles darstellen soll. Das Verhältnis von $[H^+] \cdot [S^-]$ zu $[Sh]$ ist konstant $= k_s$.

Bei Verwendung dieser Gleichung müssen wir mehrere Fälle unterscheiden.

1. Wir haben dem Wasser nur eine Säure zugesetzt, z.B. Essigsäure, Milchsäure oder andere schwache Säuren und keinen anderen Elektrolyten, dann spaltet sich ein desto kleinerer Teil dieser Säure in Wasserstoffionen H^+ und ihre Anionen S^-, je kleiner die Dissoziationskonstante ist. Dabei entfällt auf je ein durch Spaltung frei werdendes S-Ion je ein H-Ion. Die Konzentration der freiwerdenden S-Ionen ist dann gleich der der freiwerdenden H-Ionen und wir können in die obige Gleichung setzen: $[H^+] = [S^-]$ und erhalten durch Einsetzen dieser Beziehung in (1) den Sonderfall

$$\frac{[S^-] \cdot [S^-]}{[Sh]} = k_s \quad \text{bezw.} \quad \frac{[S^-]^2}{[Sh]} = k_s$$

oder $[S^-]^2 = k_s \cdot [Sh]$ bezw. $[S^-] = \sqrt{[Sh]} \cdot \sqrt{k_s}$.

Der gespaltene Anteil $[S^-]$ der zugesetzten schwachen Säure ist also k_s mal so klein als die Wurzel des

undissoziierten Anteiles.

Hätten wir also eine Lösung von Essigsäure allein, deren Dissoziationskonstante = $2 \cdot 10^{-5}$ ist, so ist $\sqrt{k_s} = \sqrt{2.10^{-5}} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$, d.h. ungefähr 1/200. So wäre also nur 1/200 mal so wenig Essigsäure in Essigsäure-Ionen gespalten, als die Wurzel des undissoziierten Restes beträgt. Hätten wir z.B. in einer reinen Essigsäure-Lösung die Molarität der undissoziierten Säure [Sh] = 1/1 molar, so wäre $\sqrt{[Sh]}$ ebenfalls = 1 und die Konzentration der Essigsäure-Ionen = 1/200 molar.

Dies gibt uns eine Schätzung, zu einem wie kleinen Bruchteile eine schwache Säure H-Ionen liefert und im Zusammenhang damit S-Ionen abspaltet.

2. Wir geben ausser der schwachen Säure noch ihr Salz zur Lösung hinzu, z.B. ihr Natriumsalz. Dann zerfällt dieses Natriumsalz zunächst vollständig in Na-Ionen und S-Ionen, im Falle des Na-Acetats also in Acetationen. Gleichzeitig zerfällt ein kleiner Teil der zugesetzten Säure, z.B. Essigsäure in H-Ionen und S-Ionen.

Die dabei freiwerdenden H-Ionen finden durch den Na-Acetat-Zusatz nicht nur ihre eigenen Essigsäure-Ionen, sondern auch die Essigsäure-Ionen aus dem Na-Acetat vor. Bei diesem viel höherem Natrium-Acetat-Angebot kommt ein viel grösserer Teil der Essigsäure-Ionen wieder zur Vereinigung zu undissoziierter Essigsäure. Der schon bei der reinen Essigsäure schwache Prozess der Essigsäurespaltung wird durch den Natrium-Acetatzusatz zum Teil wieder rückgängig gemacht, sodass also im Endeffekt die Dissoziation einer schwachen Säure durch ihr Salz noch mehr zurückgedrängt wird.

Mischt man demnach eine schwache Säure mit ihrem Salz, so bleibt die der Lösung zugesetzte Säure praktisch fast vollständig in ihrer undissoziierten Sh-Form, während das Salz vollständig in der S-Form bleibt. Wir können also bei der Mischung einer schwachen Säure mit ihrem Salze mit Annäherung in Gleichung (1a) setzen:

(2) $[H^+] = k_s \quad \frac{[Sh]}{[S^-]} = k_s \quad \frac{[\text{schwache Säure}]}{[\text{Salz der Säure}]}$ (2b)

Wenden wir die Formel (2b) auf Essigsäure und ihr Salz Na-Acetat an, so erhalten wir

(3a) $[H^+] = \frac{[\text{Essigsäure}]}{[\text{Na-Acetat}]} \cdot k_s$ (Essigs.)

Um einen Puffer herzustellen, dessen $[H^+]$ 4 mal so gross ist als die Dissoziationskonstante der Essigsäure, muss ich also ein Gemisch herstellen, das 4 mal so viel Essigsäure enthält als Na-Acetat, z.B. ein Gemisch aus

200 ccm mol/l Essigsäure
\+ 50 ccm mol/l Na-Acetat.

Nach Formel (3a) erhalten wir dann für die $[H^+]$

$[H^+] = 4/1 \cdot 2.10^{-5} = 8.10^{-5}$.

Dieses Gemisch erhält nach seiner $[H^+] = 8.10^{-5}$ die Bezeichnung Acetatpuffer $[H^+] = 8.10^{-5}$.

Um eine $[H^+]$ zu erzielen von der gleichen Grösse wie die Dissoziationskonstante der Essigsäure, $k_s = 2.10^{-5}$, muss ich also ein Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäure und Natrium-Acetat herstellen.

100 ccm mol/l Essigsäure
\+ 100 ccm mol/l Natr.-Acetat

Dieses auf $[H^+] = k_s = 2.10^{-5}$ eingestellte Puffergemisch erhält im Protokoll die Bezeichnung

Acetatpuffer $[H^+] = 2.10^{-5}$.

Um eine $[H^+]$ herzustellen, die 1/4 so gross ist wie die Dissoziationskonstante der Essigsäure, also $[H^+] = 1/4 \cdot 2.10^{-5} = [H^+] = 5.10^{-6}$, muss ich also 1/4 so viel Essigsäure zufügen als Na-Acetat und erhalte also entsprechend, folgendes Puffer-Gemisch:

25 ccm mol/l Essigsäure
\+ 100 ccm mol/l Na-Acetat
Aqua dest. ad 200,0

Die Bezeichnung dieses Gemisches ist:

$$\text{Acetatpuffer } [H^+] = 5.10^{-6}$$

Um uns die Pufferungseigenschaften des Essigsäurepuffers verständlicher zu machen, griefen wir ein Gemisch heraus, das in 1 Liter Wasser 1,0 Mol Essigsäure und 1,0 Mol Natrium-Acetat enthält. Da die Dissoziationskonstante der Essigsäure 2.10^{-5} beträgt, so hat der Puffer die H^+-Konzentration 2.10^{-5}.

Setze ich diesem Puffer 1/10 Mol HCl zu, so reagiert 1/10 Mol HCl mit 1/10 Mol Na-Acetat-Ionen und wird zu 1/10 Mol Essigsäure und 1/10 Mol Natriumchlorid. Die Essigsäure ist durch diese Umlagerung von 1,0 Mol auf 1,1 Mol Essigsäure gestiegen, während das Na-Acetat einen Verlust von 0,1 Mol erlitten hat und von 1,0 Mol auf 0,9 Mol zurückgesunken ist. Hatten wir vorher

$$[H^+] = k_s \frac{[Sh]}{[S^-]} = k_s \cdot \frac{1,0}{1,0} = 2.10^{-5} ,$$

so resultiert jetzt

$$[H^+] = k_s \cdot \frac{1,1}{0,9} = 2,4 \cdot 10^{-5} ,$$

also eine nur sehr kleine Änderung.

Geben wir 1/10 Mol HCl in 1 Liter reines Wasser, so dissoziiert das HCl vollständig in seine Ionen H^+ und Cl^-, die $[H^+]$ steigt also von 1.10^{-7} um 1.10^{-1} auf rund 1.10^{-1}. Die $[H^+]$ des Wassers ändert sich also dadurch ganz ausserordentlich. Die gleichen Verhältnisse finden wir natürlich auch bei Zusatz von Laugen. Füge ich z.B. mol/10 NaCH zu der Pufferlösung, so verbindet sich Na mit der Essigsäure, die dabei H-Ionen freigibt. Die OH-Ionen der Lauge verbinden sich mit den frei werdenden H-Ionen zu Wasser, das entsprechend seiner niedrigen Dissoziationskonstanten diesmal die OH-Ionen nicht mehr frei gibt. Die Säure nimmt dabei um 1/10 ab, das Salz um 1/10 zu. So wirkt die Säure als H-Ionen-Spender oder OH-Ionen-Binder.

Die Phosphatpuffer beruhen auf der Umlagerung des primären Phosphats in das sekundäre Phosphat entsprechend

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^+ + HPO_4''$$

Hierbei übernimmt das primäre Salz des H_2PO_4' als KH_2PO_4 die Rolle einer Säure Sh, die H-Ionen abspaltet und in HPO_4'' bezw. in das Salz K_2HPO_4 übergeht. Die Dissoziationskonstante von H_2PO_4' hat den Wert $k_{s\ (Phsph.2)} = 1.10^{-7}$.

Die Gleichung (2b) lautet hier also

$$[H^+] = \frac{[KH_2PO_4]}{[K_2HPO_4]} \cdot 1.10^{-7}$$

Das folgende Gemisch

100 ccm mol/l KH_2PO_4
+ 100 ccm mol/l K_2HPO_4

enthält eine gleichgrosse Menge primären und sekundären Salzes. Seine $[H^+]$ ist also gleich der Dissoziationskonstanten $k_{s\ (Phosph.2)} = 1.10^{-7}$.

Dieser Puffer erhielt in unseren Protokollen die Bezeichnung Phosphatpuffer $[H^+] = 1.10^{-7}$.

Alkalische Reaktion des Puffers erhielten wir durch Mischung der schwachen Base NH_3 (Boh) mit ihrem Salz NH_4Cl (B^+). Hier gilt das Gleichgewicht

$$[H^+] = \frac{[B^+]}{[Boh]} \cdot k_{r\ (Ammon.)}$$

Die Erklärung dieses Gleichgewichtes und des Begriffes der reziproken Dissoziationskonstanten k_r erfolgt im Abschnitt IV a "Allgemeines über Dissoziation von Basen". Die reziproke Dissoziationskonstante des Ammonia ist

$$k_{r\ (Ammon.)} = 5.10^{-10}$$

Um ein Puffergemisch von gleicher $[H^+]$ wie die reziproke Dissoziationskonstante zu erzielen, mische ich also

gleiche Teile von NH_3 und NH_4Cl

100 ccm mol/l NH_3
\+ 100 ccm mol/l NH_4Cl

Dieses Puffergemisch erhielt entsprechend seiner $[H^+]$ die Bezeichnung

Ammoniakpuffer $[H^+] = 5.10^{-10}$

Für eine Pufferlösung, deren $[H^+]$ 4 mal geringer ist, als die reziproke Dissoziationskonstante des NH_3 nehmen wir 4 mal mehr NH_3 als NH_4Cl,

200 ccm mol/l Ammoniak
\+ 50 ccm mol/l Ammoniumchlorid

Dieses Gemisch mit der $[H^+] = 1,25.10^{-10}$ erhielt die Bezeichnung

Ammoniakpuffer $[H^+] = 1,25.10^{-10}$.

II. Versuche.

a) Akridinlöslichkeit bei einer $[H^+] = 1,25.10^{-10}$; $[H^+]=5,0.10^{-10}$ und $[H^+] =1.10^{-7}$.

Bei unseren Versuchen gingen wir nach der in Abschnit I a) beschriebenen Versuchstechnik vor. Die folgende Tabelle stellt einen Auszug aus einem Versuchsprotokoll dar und zeigt am anschaulichsten die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Zu den Versuchen ist noch folgendes zu bemerken:

In der ersten Horizontalreihe unter dem doppelten Strich wird das Verhalten an der Berührungsgrenze protokolliert. In dem ersten Versuchsröhrchen beobachtete man beim Einpipettieren der Akridinlösung in die bisher akridinfreie Lösung an der Berührungsgrenze des einfliessenden Akridins eine weissliche Trübung, die anzeigte, dass Akridin ausfiel. Wir beobachteten dieses Verhalten des Akridins aus bestimmten Erwägungen heraus grundsätzlich.

Im 4. Reagenzglas wurde nämlich diese Trübung auch noch beobachtet und zeigte damit, dass Akridin zunächst unter diesen Pufferungsverhältnissen ausgefallen war. Nach Durchschütteln des ganzen Reagenzglasinhaltes (siehe nächste Protokollrubrik) verschwund im 4. Reagenzglas diese Trübung. Daraus ersehen wir, dass sich das ausgefallene Akridin bei Durchmischung und Verteilung auf das Gesamtvolumen von 10 ccm wieder gelöst hatte. Dadurch ist die Möglichkeit einer übersättigten Lösung in diesem Reagenzglas ausgeschlossen, und wir brauchten nicht mehr zu impfen, da diese anfängliche Trübung selbst als Impfmaterial wirkt. Beim Akridin ist das Verhalten an der Berührungsgrenze allerdings insofern etwas schwieriger, als die Fluoreszenz des Akridins u. U. eine Opaleszenz vortäuschen kann.

Das Schlussprotokoll dieses Versuches zeigt, dass in den ersten zwei Röhrchen recht beträchtliche Mengen kristallinischen Pulvers ausgefallen sind, in dem 3. Röhrchen noch eine Spur. Die späteren Röhrchen sind klar geblieben. Die Löslichkeitsgrenze des Akridins liegt also, da die Impfung hier überflüssig ist, dicht unter dem Akridinzusatz des 3. Röhrchens.

Wenn man die über den Kristallen stehende Lösung der ersten drei Röhrchen in Durchsicht auf den Himmel oder eine helle Lichtquelle betrachtet, so sieht sie vollkommen farblos und klar aus. Aber wenn man diese Lösungen gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet und helles Licht von der Seite kommt, sieht

Tabelle 1.

Protokoll über die Versuchsreihe $[H^+] = 1{,}25 \cdot 10^{-10}$.

Versuchsröhrchen:	1	2	3	4	5	Zeit:
Ammonpuffer $[H^+] = 1{,}25.10^{-10}$ ccm	1	1	1	1	1	18.6. 10^{35}
Aqua dest. ad 10,0 ccm	7	8	8,5	7	8	10^{40}
m/50 Akrid.-HCl ccm	2	1	0,5	-	-	10^{45}
1/8.m/50 Akrid.-HCl ccm	-	-	-	2	1	10^{55}
Berührungsgrenze der Flüssigkeiten sofort nach Einpipettieren der Akridin-Lösung	weisslich trübe	weisslich trübe	weisslich trübe	Spur trübe	klar	10^{45} bezw. 10^{55}
Nach Durchschütteln	weisse undurchsichtige Trübung		leichte staubförmige Trübung	klar,Spur bläuchliche Fluoreszenz	klar, Fluoreszenz schwächer	
	$1\frac{1}{2}$ cm hoher Bodensatz pulv. feiner,nadelförmiger Kristalle	Bodensatz wie in 1, aber in geringerer Menge	feinste Kriställchen i.d. Lösung,ab. noch nicht abgesetzt	klar,ohne Bodensatz	klar	11^{45}
	unverändert		Kristallspuren haben sich am Boden abgesetzt	wie oben		19.6. und 20.6.

man andeutungsweise ein leicht-bläulich fluoreszierendes Farbspiel, das u.U. eine gewisse Opaleszenz vortäuschen kann. Diese flache Fluoreszenz im Seitenlichte war in den ersten drei Röhrchen ziemlich gleich, nahm aber vom 4. zum 5. Röhrchen und zu den weiteren, hier nicht genannten Verdünnungen, mehr und mehr ab.

In der Versuchsreihe 2 bei einer $[H^+]$ von $5{,}0.10^{-10}$ und der Versuchsreihe 3 bei einer $[H^+]$ von 1.10^{-7} zeigt das Akridin im wesentlichen das gleiche Verhalten wie in Versuchsreihe 1 bei einer gleichen $[H^+] = 1{,}25.10^{-10}$.

Auch die Löslichkeitsgrenze liegt an der gleichen Stelle. Bei einem Zusatz von 0,5 ccm einer mol/50 Akridin-HCl-Lösung fielen noch Spuren von Akridin-Base aus. Es war manchmal schwer, das Grenzröhrchen einwandfrei festzustellen, weil nach kurzer Zeit trotz peinlichster Sauberkeit feinste Flusen in den Versuchsröhrchen auftraten, die sich nur durch sorgfältigste Kontrolle von sicheren Kriställchen unterscheiden liessen.

Wir haben wegen der Gleichheit der Ergebnisse auf die Veröffentlichung der Protokolle verzichtet, und wollen uns jetzt der 4.Versuchsreihe bei einer $[H^+] = 5.10^{-6}$ zuwenden.

b) Akridinlöslichkeit bei $[H^+] = 5.10^{-6}$ und $[H^+] = 2.10^{-5}$.

Zu dem nachstehenden Protokoll sei folgendes bemerkt:

Die erste Beobachtung unter dem Doppelstrich zeigt, dass überall an der Berührungsgrenze der einlaufenden Akridinlösung mit dem betreffenden Reagenzglasinhalt derart starke Fluoreszenz auftritt, dass man eine gleichzeitig auftretende Opaleszenz nicht mehr mit Sicherheit davon unterscheiden kann. Wir sehen nämlich auch nach dem Durchschütteln, dass die in der Durchsicht absolut klaren Röhrchen 2 bis

5 bei der Beobachtung gegen dunklen Hintergrund und bei seitlich auffallendem Licht so stark fluoreszieren, dass sie eine Opaleszenz vortäuschen. Diese Fluoreszenz war bei den Versuchen bei hoher Alkalinität selbst bei gleichen Gesamtmengen Akridin so viel schwächer, dass wir damals in der Lage waren, Trübungen an der Berührungsgrenze vom Fluoreszenzphänomen zu trennen.

In unseren Versuchen bei saurer Reaktion des Puffergemisches sind die Fluoreszenzerscheinungen beim Zusammentreffen beider Lösungen so stark, dass men eine evtl. auftretende Opaleszenz nicht mehr mit Sicherheit von der Fluoreszenz unterscheiden kann. Um also übersättigte Lösungen auszuschliessen, sind wir gezwungen zu impfen.

Bei der Beobachtung der Versuchsröhrchen am 18.6. um 11 Uhr ist die Auskristallisierung des Akridins in Röhrchen 1 vollendet. Die überstehende Lösung stellt also die Sättigungskonzentration des Akridins bei dieser Wasserstoffionenkonzentration dar. Diese Konzentration könnte man durch Farbvergleich bei gleicher $[H^+]$ kolorimetrisch bestimmen.

Im Röhrchen 2 beginnt die Kristallisation erst spurenweise, denn bei der Beobachtung am Nachmittage sind diese Kristalle erheblich gewachsen. Wir haben also am Vormittage noch mehr Akridin in Lösung als der Sättigungskonzentration entspricht. Dementsprechend finden wir auch am Vormittage für Röhrchen 2 bei Durchsicht eine grössere Farbintensität verzeichnet als für Röhrchen 1. Der Vergleich der Farbtiefe mit einem Röhrchen, in dem die Kristallisation bereits vollendet ist, kann uns also eine Übersättigung anzeigen.

Sehen wir uns das Protokoll am Nachmittage an, so sehen wir, dass im Röhrchen 2 die Kristallisation zugenommen hat, seine Farbintensität abgenommen und der Farbtiefe in Röhrchen 1 gleich geworden ist. Röhrchen 3, 4 und 5 zeigen eine abnehmende Farbintensität, die auch bereits in Röhrchen 3 niedriger ist, als die Farbintensität der gerade gesättigten Lösung.

Tabelle 2.

Protokoll über die Versuchsreihe $[H^+] = 5.10^{-6}$

Versuchsröhrchen:	1	2	3	4	5	Zeit:
Acetatpuffer $[H^+]=5.10^{-6}$	ccm 1	1	1	1	1	18.6. 10,15
Aqua dest. ad 10,0	ccm 5	7	8	8,5	7	10,25
m/50 Akridin-HCl	ccm 4	2	1	0,5	-	10,30
1/8.m/50 Akrid.-HCl	ccm -	-	-	-	2	10,33
	Beim Einpipettieren des Akridins an der Berührungsgrenze der Flüssigkeit überall eine bläulich opaleszierende Fluoreszenz, deren Intensität von Röhrchen zu Röhrchen abnimmt.					
Nach Durchschütteln: In Durchsicht (gegen helles Licht)	Gelblich trübe	grünlich gelb, klar	klar, blasser als 2	klar, blasser als 3	klar, blasser als 4	10,30 bezw. 10,33
Betrachtung gegen dunklen Hintergrund bei seitlich einfallendem Licht	Starke, von Röhrchen zu Röhrchen an Intensität abnehmbare grünlich opaleszierende Fluoreszenz.					
	Reichliche kleine rhombische Krist. ausgefallen; überstehende Lösung in Durchsicht blasser als Röhrchen 2	Spuren Kristalle ausgefallen, Farbe in Durchsicht dunkler als 1	wie oben	wie oben	wie oben	11,00
	2 cm hoher Bodensatz sehr kleiner Kristalle	wenige, aber viel grössere Kristallbüschel als in 1. Farbe in Durchsicht jetzt ebenso blass als in 1, aber dunkler als in 3.	Keine Kristalle, Lösung klar in Durchsicht blasser als 2	wie 3, aber blasser als 3	wie 4, aber blasser als 4	17,40
			Röhrchen 3-5 mit Kristallspuren aus 1 geimpft			17,45
Kristalle	2 cm hoher Bodensatz von kleinen Kristallen	wenige grössere Kristallbüschel	keine	keine	keine	19.6. 17,30
Über den Kristallen stehende Lösung in Durchsicht	Farbe in Röhrchen 1 u.2 blassgelb, Farbintensität in beiden Röhrchen gleich.		klar, Farbe blass.als in Röhrch.2 u.1	klar, blasser als in Röhrchen 3	klar, blasser als in Röhrchen 4	

Wir können also daraus ohne zu impfen schliessen, dass in Röhrchen 3 die Konzentration unter der Sättigungsgrenze bezw. unter der Löslichkeitsgrenze liegt. Dementsprechend bleibt auch nach Impfung eine Kristallisation in Röhrchen 3 bis 5 aus.

Die Löslichkeitsgrenze des Akridins liegt also in dieser Versuchsreihe bei Röhrchen 2, d.h. bei einem Zusatz von 2 ccm einer mol/50 Akridin-HCl-Lösung. Die Sättigung wird also bei dieser $[H^+]$ erst bei einer Akridin-Konzentration erreicht, die viermal über der Sättigungsgrenze der Versuchsreihen 1-3 liegt. Wir kommen auf diese Tatsache noch bei der Zusammenstellung der Grenzröhrchen der Versuchsreihen 1 - 5 zurück.

In der 5. Versuchsreihe bei einer $[H^+] = 2.10^{-5}$ finden wir bei gleicher Versuchsanordnung wie in der Versuchsreihe 4 das gleiche Verhalten des Akridins, nur ist entsprechend der höheren $[H^+]$ die Löslichkeit des Akridins gestiegen und zwar liegt die Löslichkeitsgrenze in dieser Versuchsreihe bei ccm mol/50 Akridin-HCl-Lösung.

III. Zusammenstellung der Resultate.

a) Farbvergleiche.

Beim Vergleich der Akridinlösung bei verschiedener $[H^+]$ fiel auf, dass in den letzten 2 sauren Versuchsreihen die Färbung und die Fluoreszenz der Lösung in den Versuchsröhrchen wesentlich intensiver war als in den ersten 3 alkalisch bis neutralen Versuchsreihen. Dass diese Erscheinung nicht lediglich eine Folge der höheren Akridinkonzentration war, sondern seine Ursache darin liegen muss, dass das Akridin bei höherer $[H^+]$ in einer anderen Form vorliegt, zeigten einwandfrei solche Versuchsröhrchen, denen gleiche Mengen Akridin zugesetzt und diese Akridinmengen in Lösung geblieben waren. Während in den ersten drei Versuchsreihen infolge der niedrigen $[H^+]$ fast nur die undissoziierte Base vorkommt, tritt in

der 4. und 5. Versuchsreihe ausserdem eine mit der $[H^+]$ steigende Menge dissoziiertes Akridin auf. Diese Akridinionen sind die Ursache der intensiveren Färbung und Fluoreszenz.

b) Tabellenbesprechung.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Grenzröhrchen aus Versuchsreihe 1 bis 5, das sind jene Röhrchen, die noch eben Spuren von ausgefallenen Akridinkristallen erkennen liessen, zusammen.

Tabelle 3.

Versuchsreihe	1	2	3	4	5
$[H^+]$	$1{,}25.10^{-10}$	5.10^{-10}	1.10^{-7}	5.10^{-6}	$2 . 10^{-5}$
m/50 Akridin-HCl ccm	0,5	0,5	0,5	2,0	8,0
N-Millimol Akr.	1.10^{-2}	1.10^{-2}	1.10^{-2}	4.10^{-2}	$1{,}6.10^{-1}$
G_N	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	4.10^{-3}	$1{,}6.10^{-2}$
$D_{N\rho}$ Millimol Akrid.	1.10^{-2}	1.10^{-2}	1.10^{-2}	1.10^{-2}	1.10^{-2}
$D_{N\alpha}$ Millimol Akrid.	0	0	0	3.10^{-2}	15.10^{-2}

In der ersten Querspalte finden wir die jeweilige $[H^+]$ angegeben, darunter die zugegebene Akridinmenge, zunächst in ccm, dann in Millimol, darunter seine Molarität G_N berechnet auf das Gesamtvolumen von 10ccm Lösung.

D_{N_f} bezeichnet den Dissoziationsrest, das ist das Verhältnis des in der Lösung vorhandenen undissoziierten Anteiles an Akridin zu der in der Lösung vorhandenen Gesamtmenge an Akridin. Dissoziationsrest multipliziert mit den Millimolen Gesamtakridin ergibt also den in der Lösung vorhandenen undissoziierten Anteil an Akridin in Millimolen, Da in der Tabelle nur Röhrchen miteinander verglichen werden, deren Akridinbasenkonzentration die Löslichkeitsgrenze eben erreicht hat, so muss der Anteil an undissoziierter Base in allen Röhrchen gleich sein.

D_{N_α} bezeichnet den Dissoziationsgrad, das ist das Verhältnis des in der Lösung vorhandenen dissoziierten Anteiles an Akridin zu der in dieser Lösung vorhandenen Gesamtmenge an Akridin.

Um uns diese Begriffe etwas verständlicher zu machen, und aus der verschiedenen Löslichkeit des Akridins Rückschlüsse auf seine Dissoziationskonstante ziehen zu können, wollen wir uns zunächst noch einmal die Dissoziationsverhältnisse einer Base besonders einer organischen Base, klar machen.

IV. Theoretische Auswertung.

a) Allgemeines über die Dissoziation von Basen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich für eine Base folgender Gleichsgewichtszustand

$$(4) \qquad \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[Boh]} = k_b$$

In dieser Formel stellt $[B^+]$ den dissoziierten Teil einer Base, [Boh] den undissoziierten Teil dar. Das Verhältnis zwischen beiden ist bei einer bestimmten OH-Konzentration wiederum konstant = k_b. Diese allgemeine Formel ist für fast alle anorganischen Basen zu verwerten. Versucht man diese Formel auch bei den organischen Stickstoffbasen anzuwenden, so treten Schwierigkeiten auf, die wir uns an der einfachsten

Stickstoffbase, dem Ammoniak, kurz klar machen wollen.

Wir bezeichnen bekanntlich solche Stoffe als Lauge, die in der Lage sind, in wässriger Lösung Kationen zu bilden. Dieses Kation wird vom NH_3 nicht wie bei den meisten anderen Laugen durch Abgabe eines Elektrons gebildet, sondern durch Anlagerung eines positiv geladenen H-Ions. Man muss sich diesen Vorgang so vorstellen, dass das NH_3 noch eine geringe negative Ladung aufweist und deshalb in der Lage ist, in wässriger Lösung noch ein positives H-Ion anzulagern.

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

Andererseits kann man sich den Vorgang auch so vorstellen, dass in wässriger Lösung durch Anlagern eines Wassermoleküls an das NH_3 eine Base NH_4OH gebildet wird nach dem Gleichgewicht:

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

oder nach der Formel (4)

$$(5) \qquad \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = k_b$$

In dieser Formel gibt die Konstante k_b bei einer bestimmten $[OH^-]$ das konstante Verhältnis von $[NH_4^+]$ zu der hypothetischen Base $[NH_4OH]$ an. Sie wird auch als wahre Dissoziationskonstante bezeichnet, wobei man sich vorstellt, dass das Molekül NH_4OH die wahre Base darstellt, während NH_3 nur eine Base vortäuscht. Die Konzentration dieser NH_4OH Moleküle in einer wässrigen Lösung ist aber nicht zu bestimmen und deshalb die wahre Dissoziationskonstante auch nicht zu berechnen. Will man an der Exsistenz dieser Base als Zwischenprodukt überhaupt festhalten, so kann man im Vergleich mit den Alkalibasen annehmen, dass ihre wahre Dissoziationskonstante etwa von der gleichen Grössenordnung ist wie die der Alkalibasen, d.h. aber, in einer wässrigen Lösung ist das Molekül NH_4OH garnicht exsistenzfähig, sondern es zerfällt vollständig in seine Ionen.

Da zwischen $[NH_3]$ und $[NH_4OH]$ ein bestimmtes Gleichgewicht besteht

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4OH]} = k_1, \text{ so ist } [NH_4OH] = \frac{[NH_3]}{k_1}$$

Man kann also für Formel (5) auch schreiben:

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = k; \quad \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{k}{k_1}$$

Für k/k_1 kann man auch k_n einsetzen und erhält damit die Dissoziationskonstante des Ammoniak. Sie wird auch "scheinbare" Dissoziationskonstante genannt, weil sie bei einer bestimmten $[OH^-]$ das Verhältnis von $[NH_4^+]$ zu der scheinbaren Base $[NH_3]$ angibt.

$$(6) \qquad \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = k_n$$

Geht man von dem Gleichgewicht $NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$ aus, so erhält man die Formel:

$$(7) \qquad \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = k_r$$

Dass diese Formel die gleichen Verhältnisse wiedergibt wie Formel (6) lässt sich dadurch leicht zeigen, dass man $[H^+]$ durch $k_w/[OH^-]$ ersetzt, wenn man berücksichtigt, dass $[H^+] \cdot [OH^-] = k_w$ ist. k_w stellt hier die Dissoziationskonstante des Wassers dar.

$$\frac{[NH_3] \cdot k_w}{[NH_4^+] \cdot [OH]} = k_r; \quad \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{k_w}{k_r}$$

Beim Vergleich mit Formel (6) muss also $k_n = \frac{k_w}{k_r}$ sein oder

$$k_r = \frac{k_w}{k_n} .$$

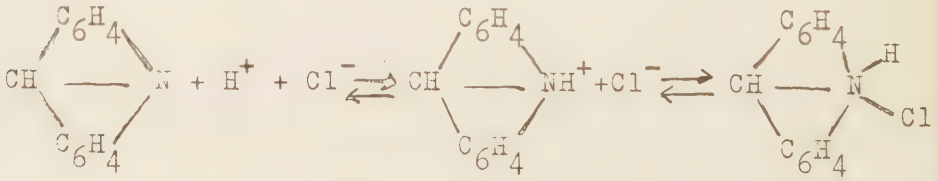
k_r hält also den reziproken Wert von K_Δ multipliziert mit der Disszoziationskonstanten des Wassers und wird deshalb auch als reziproke Dissoziationskonstante bezeichnet. Sie ist bei einer bestimmten $[H^+]$ der direkte Massstab für das konstante Verhältnis von $[NH_3]$ zu $[NH_4]$, während mir die Dissoziationskonstante k_n dieses Verhältnis nur indirekt über die OH-Ionen angibt.

Setzt man die allgemeinen Zeichen $[B^+]$ und [Boh] in Formel (7) ein und bringt $[H^+]$ auf eine Seite, so erhält man

$$(8) \qquad [H^+] = k_r \cdot \frac{[B^+]}{[Boh]}$$

Diese Formel haben wir schon im Abschnitt I c) der Berechnung unserer Pufferlösung zugrunde gelegt. Wir hatten hier, da die Dissoziationskonstante des NH_3 sehr klein und das Salz vollständig dissoziiert ist, für den dissoziierten Teil die Konzentration des Salzes und für den undissoziierten Teil die Konzentration der Base einsetzen können.

Formel (8) lässt sich auch o.w. für das Akridin anwenden, das ebenfalls durch Anlagerung eines H^+ zum Kation wird und als solches, wie wir schon gesehen haben, Salze bilden kann.



b) Berechnung der Dissoziationskonstanten des Akridins.

Ist in einer Lösung die $[H^+]$ bekannt und ausserdem der dissoziierte und der undissoziierte Anteil einer Base, so lässt sich daraus nach Formel (8) die Dissoziationskonstante dieserBase berechnen.

Unsere Zusammenstellung der Akridinlöslichkeitsgrenze bei verschiedener $[H^+]$ in Tab.III zeigt, dass bei

einer $[H^+]$ unter 1.10^{-7} weniger als 1/100 Millimol in 10 ccm in Lösung gehen, und zwar bleibt dieser Wert in den Versuchsreihen oberhalb von 1.10^{-7} gleich. Bei einer $[H^+]$ über 1.10^{-7} geht die Löslichkeit sprunghaft in die Höhe. Unsere Deutung ist folgende.

Bei einer $[H^+]$ unter 1.10^{-7} kommt das Akridin nur als undissoziierte Base vor, die bei einer Basenkonzentration von $1 . 10^{-3}$ ihre Löslichkeitsgrenze erreicht. Dissoziiertes Akridin wird bei dieser $[H^+]$ in nennenswertem Masse nicht mehr gebildet. Da in Tab. III nur die Sättigungskonzentrationen miteinander verglichen werden, muss, sobald keine nennenswerte Menge von Ionen mehr gebildet werden, die in den einzelnen Röhrchen gelöste Akridinmenge gleich sein, was in den Röhrchen mit einer $[H^+]$ unter 1.10^{-7} ja tatsächlich der Fall ist. Auch in den anderen Röhrchen dieser Tabelle muss die gleiche Menge an gelöster, undissoziierter Base vorhanden sein, also 1/100 Millimol in 10 ccm Lösung, oder $= 1.10^{-2}$, da ja die Sättigungsgrenze der Base auch hier überschritten ist.

Bei einer $[H^+]$ von über 1.10^{-7} geht aber noch ein weiterer Teil von Akridin in undissoziierter Form in die Lösung über, z.B. ist bei einer $[H^+]$ von 5.10^{-6} schon 4.10^{-2} Millimol in Lösung gegangen. 1.10^{-2} liegt davon als undissoziierte Base vor, also muss der dissoziierte Teil 4.10^{-2} Millimol abzüglich 1.10^{-2} gleich 3.10^{-2} Millimol sein.

Nach Formel

$$k_r = \frac{[H^+] . [Boh]}{[B^+]}$$

ergibt sich also

$$k_r = \frac{5.10^{-6} . 1.10^{-2}}{3.10^{-2}}$$

$$k_r = 1{,}7.10^{-6}$$

Für die Versuchsreihe einer $[H^+] = 2.10^{-5}$ erhalte ich nach Einsetzen der Werte $k_r = 1{,}3.10^{-6}$, also eine für unsere Versuchsanordnung befriedigende

Übereinstimmung mit dem ersten Wert.

Nehmen wir als Mittelwert der k_r $1{,}5.10^{-6}$ an, so erhalten wir als Dissoziationskonstante des Akridins:

$$k_n = \frac{k_w}{k_r} = k_n = \frac{1.10^{-14}}{1{,}5.10^{-6}}$$

$$k_n = 6{,}7.10^{-9}$$

==========

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sollte das Verhalten des Akridins in wässriger Lösung bei verschiedener $[H^+]$ geprüft werden. Die Ergebnisse sollen spätere Arbeiten, die die Feststellung der Reaktionsprodukte des Akridins mit verschiedenen Phenolen bezwecken, erleichtern.

Bei alkalischer Reaktion bis zu neutralen Reaktionen ($[H^+] = 1.10^{-7}$) zeigt die Grenzlöslichkeit des Akridins den konstanten kleinen Wert von 1.10^{-3} Gesamtmolar.

Bei einer $[H^+]$ von 5.10^{-6} wurde eine Löslichkeitsgrenze von 4.10^{-3} und bei einer $[H^+]$ von 2.10^{-5} eine Löslichkeitsgrenze von $1{,}6.10^{-2}$ Gesamtmolar erreicht.

Wir schlossen hieraus, dass die über 1.10^{-3} hinausgehenden Mengen Akridin in dissoziierter Form in Lösung gingen und konnten hieraus die Dissoziationskonstante

$$k_n = 6{,}7 \cdot 10^{-9}$$

berechnen.

Herrn Professor Dr.med. et phil.L a b e s darf ich für die Überlassung des Themas und für seine Anregungen meinen ergebensten Dank sagen. Ebenfalls danke ich den Herren Assistenten Dr. Wedell, Dr. Lippross, Dr. Söhring und Dr. Bergstermann für ihre freundliche Mithilfe.

- - - - -

L e b e n s l a u f.

Am 22.6.1910 wurde ich als Sohn des 1917 verstorbenen Kgl.Pr. Oberleutnants a.D. und Garnisonverwaltungsinspektors Otto V o g e l und seiner Frau Sophie, geb. Helmrich v.Elgott in Strasburg i.Westpr. geboren. Meine Schulzeit verbrachte ich in Bernburg a.d.Saale. Von 1916 bis 1929 besuchte ich die Vorschule und das humanistische Gymnasium zu Bernburg. 1929 verliess ich die Anstalt mit dem Zeugnis der Reife. In Greifswald, Wien, Halle und Jena studierte ich Zahnheilkunde. Nach vier vorklinischen Semestern bestand ich im Oktober 1931 in Greifswald vor dem Prüfungsausschuss der Medizinischen Fakultät die zahnärztliche Vorprüfung. Im August 1936 meldete ich mich bei dem Prüfungsausschuss der Medizinischen Fakultät zu Jena zur Ablegung des zahnärztlichen Staatsexamens, das ich am 30. Januar 1937 bestand.

- - -